

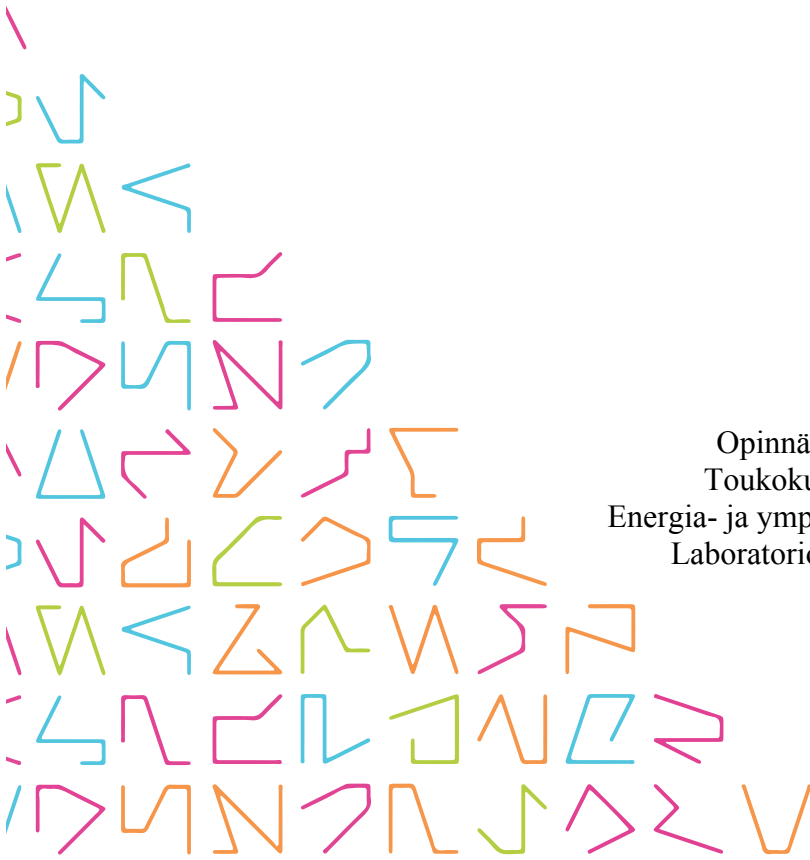


TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

ELOHOPEAN MÄÄRITTÄMINEN AB- SORPTIOLIUOKSESTA PSA- ANALYSAATTORILLA

Saana Viljamaa

Opinnäytetyö
Toukokuu 2018
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikka



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboriotekniikka

VILJAMAA, SAANA:

Elohopean määrittäminen absorptioliuoksesta PSA-analysaattorilla

Opinnäytetyö 38 sivua, joista liitteitä 2 sivua
Toukokuu 2018

Tämä opinnäytetyö tehtiin Labtium Oy:n laboratoriossa Espoossa. Labtium Oy on monipuolisia laboratorio- ja asiantuntijapalveluja tarjoava yhtiö, joka on erikoistunut teollisuuden analyysi- ja testauspalveluihin.

Elohopea on ympäristössä itsestään esiintyvä myrkyllinen raskasmetalli, jota kuitenkin vapautuu luontoon ihmisen toiminnan seurauksena. Suurimpia ihmisen aiheuttamia elohopea päästöjä ovat teollisuuden prosessit, joissa elohopea esiintyy useimmiten joko kaasumaisena tai hiukkasena. Elohopean haitallisuuden vuoksi sen päätymistä luontoon valvotaan ympäristölain ja valtioneuvoston asetusten mukaisilla analyysimittauksilla.

Työssä tavoitteena oli kehittää PSA-analysaattorille elohopean määrittämiseen käytettävä menetelmä, joka pohjautuu SFS-EN ISO 7852 standardiin. Tarkoituksena oli ottaa käyttöön menetelmä, joka soveltuu elohopeapitoisuuksien määrittämiseen savukaasunäytteistä, jotka on absorboitu kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen. Menetelmän kehityksen yhteydessä menetelmälle validoitiin määritysraja, toteamisraja ja toistettavuus.

Mittaustulosten perusteella menetelmän voidaan todeta soveltuvan elohopeapitoisuuksien määrittämiseen kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksesta. Menetelmällä päästiin 10 ng/l määritysrajaan ja toistettavuudeksi saatiin 7,6. Menetelmän kehityksen tuloksena laboratoriollla on valmius ottaa vastaan savukaasunäytteitä, jotka on absorboitu kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen.

Mittausten yhteydessä ilmeni ongelmia PSA-analysaattorin toimintakunnon kanssa. Tämän vuoksi kaikkia tarvittavia mittauksia sekä kehitettäviä kohteita ei voitu suorittaa kokeellisen osan yhteydessä. Lisäksi prosessin aikana ei ollut mahdollisuutta saada varsinaisia näytteitä, minkä vuoksi menetelmän toimivuus taataan jatkossa varsinaisilla näytteillä sekä lisämittauksilla. Myös osallistumalla raskasmetallien vertailukokeisiin voidaan varmistua tulosten luotettavuudesta. Jatkotoimenpiteenä menetelmälle validoidaan mittausepävarmuus ja uusittavuus.

Asiasanat: elohopea, absorptioliuos, kaliumpermanganaatti, kylmähöyrytekniikka

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

VILJAMAA, SAANA:

Determination of Mercury Concentration from an Absorption Solution by Using a PSA Analyzer

Bachelor's thesis 38 pages, appendices 2 pages

May 2018

Mercury is a harmful heavy metal that is naturally present in environment. To nature it is released as a cause of human actions. Because of the harmfulness of mercury, the released amounts from industrial flue gases are monitored by measuring mercury as required by the environmental law and council of state.

The objective of this thesis was to develop a method for determining concentration of mercury by using a PSA-analyzer. The aim was to be able to start using a method that is based on cold vapor technique. This method can be adapted to determining concentration of mercury from samples of flue gas absorption solution. Limits of detection and quantitation as well as repeatability were also validated.

As a result of developing this method, Labtium Oy laboratory is able to analyze mercury concentration from samples of flue gas, which have been absorbed to potassiumpermanganate-sulfuric acid solution. Limit of quantitation was set as 5 ng/l and repeatability as 7,6.

Due to the issues caused by the PSA-analyzer, it was not possible to carry out all the needed measurements and development points in the experimental part of this study the experimental part of the thesis. As a result future operational reliability the method is ensured by actual samples and participating in comparative tests of heavy metals. For further action measurement uncertainty and reproducibility needs to be validated for this method.

Key words: mercury, absorption solution, potassium permanganate, Cold Vapor

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	ELOHOPEA.....	7
2.1	Elohopea	7
2.2	Altistuminen	7
2.3	Päästölähteitä	7
2.4	Lainsäädäntö	8
2.5	Näytteenotto savukaasuista.....	8
2.5.1	Absorptiomenetelmä	8
2.5.2	Absorptionäytteenotto.....	9
2.6	Kaliumdikromaatin käytön rajoittaminen.....	10
3	ELOHOPEAN MÄÄRITYSMENETELMÄT	12
3.1	Kylmähöyrytekniikka	12
4	MENETELMÄN KEHITTÄMINEN JA VALIDOINTI.....	13
4.1	Menetelmän kehittämisen tavoite	13
4.2	Validoinnin tarkoitus	13
4.3	Validoinnin parametrit.....	14
4.3.1	Toteamis- ja määrittäysraja.....	14
4.3.2	Toistotarkkuus.....	14
4.3.3	Toistettavuus	15
5	KOKEELLINEN OSA.....	16
5.1	Alkuvalmistelut	16
5.2	Työssä käytetty laitteisto ja toimintaperiaate	16
5.3	Näytteen esikäsittely	18
5.4	Reagenssien valmistus	18
5.5	Esikokeet ja valmistelut.....	20
5.5.1	Vertailu	21
5.6	Validoinnin parametrit.....	22
5.6.1	Toteamis- ja määrittäysraja.....	22
5.6.2	Toistettavuus ja toistotarkkuus	22
5.7	Mittausten suoritus	22
5.8	Menetelmän kehityksessä ilmenneet ongelmat	24
6	TULOKSET	26
6.1	Tulosten käsittely ja johtopäätökset.....	26
6.2	Esikokeiden tulokset.....	26
6.3	Toteamis -ja määrittäysraja	28
6.4	Toistettavuus ja toistotarkkuus	29

7 POHDINTA	32
LÄHTEET.....	34
LIITTEET	37
Liite 1. Liuosten valmistus	37
Liite 2. Kalibrointisuora	38

1 JOHDANTO

Elohopea on ympäristössä esiintyvä raskasmetalli, jota kuitenkin vapautuu luontoon ihmisen toiminnan seurauksena. Ihmisen aiheuttamat elohopeapäästöt ovat usein peräisin jätteiden ja fossiilisten polttoaineiden poltosta. Ympäristön kannalta elohopea on ongelmallinen kertyvyyden vuoksi ja aiheuttaa jo pienissäkin pitoisuuksissa haittoja terveydelle. Elohopean vapautumista luontoon valvotaan ja rajoitetaan ympäristölainsäädännössä sekä valtioneuvoston asetuksissa, joissa esitetään vaatimukset raskasmetallien päästömittauksille.

Elohopean määrittämiseen voidaan käyttää kylmähöyry atomifluoresenssispektrometri-aa (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, CV-AFS). Tämä tekniikka soveltuu herkkyytensä vuoksi hyvin elohopean analysointiin, sillä voidaan mitata hyvinkin alhaisia Hg-pitoisuuksia.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää PSA-analysaattorille elohopean määrittämiseen käytettävä menetelmä, joka pohjautuu SFS-EN ISO 17852 standardiin. Tarkoituksena oli ottaa käyttöön menetelmä, joka soveltuu elohopeapitoisuuksien määrittämiseen savukaasunäytteistä, jotka on absorboitu kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen. Menetelmälle validoitiin laboratorion sisäisen toimintaohjeen mukaisesti toteamis- ja määrittämissrajat, sekä menetelmän toistettavuus. Lisäksi prosessin aikana pyrittiin löytämään ratkaisuja kontaminaatioherkän laitteiston aiheuttamiin ongelmiin. Lopuksi analyysimenetelmästä laadittiin kirjallinen työohje.

Tämä opinnäytetyö tehtiin Labtium Oy:n laboratoriossa Espoossa. Labtium Oy on puolueeton ja riippumaton laboratoriopalveluyritys, joka tarjoaa laboratorio- ja asiantuntijapalveluja kaivosteollisuuden, paperiteollisuuden ja energiateollisuuden analyysipalveluissa. Laboratorio on FINASin akkreditoima testauslaboratorio (Labtium Oy 2017.)

2 ELOHOPEA

2.1 Elohopea

Elohopea (Hg) on myrkyllinen ympäristössä esiintyvä raskasmetalli. Raskasmetalliksi luokitellaan metallit, joiden tiheys on yli 5 g/cm^3 . Elohopea on ainoa metalli, joka esiintyy huoneenlämpötilassa nestemäisenä. Ympäristön kannalta elohopea on ongelmallinen sen kertyvyyden vuoksi. Luonnossa sitä esiintyy metallisena, epäorgaanisena ja orgaanisena yhdisteenä, joista orgaaniset elohopeayhdisteet ovat myrkyllisempiä kuin epäorgaaniset elohopeayhdisteet. Toksisuus riippuu siitä missä muodossa elohopea esiintyy. Orgaaninen elohopeayhdiste metyylielohopea (CH_3Hg) on elohopean myrkyllisin muoto. Elohopeaa esiintyy kuitenkin vain hyvin pienissä pitoisuuksissa noin nanogramman luokassa. (Metyylielohopea 2017.)

2.2 Altistuminen

Elohopean kulkeutuessa ilmavirtausten mukana pitkiä matkoja, aiheuttaa se huomattavaa haittaa ympäristölle sekä ihmisen terveydelle. Yleisin elohopean altistumlähde on elohopeaa sisältävien kalojen tai muiden eläinperäisten elintarvikkeiden nauttiminen. (Evira 2017.) Eliministöön päästessä elohopea kulkeutuu etenkin lihaksiin ja maksaan. Epäorgaanisessa muodossa oleva elohopea läpäisee helposti solukalvoja. Elohopealle altistuminen pitemmällä aikavälillä voi vaurioittaa keskushermostoa. Suurimmat työperäiset altistumiset elohopealle tapahtuvat lähinnä jätteenkäsittelyssä sekä kloorialkaliteollisuudessa, missä käytetään metallista elohopeaa. (Työterveyslaitos 2005.)

2.3 Päästölähteitä

Elohopean päästölähteet voidaan jakaa karkeasti luonnollisiin ja ihmisperäisiin. Koska elohopea on herkästi haihtuva alkuaine, se voi levitä pitkäkin matkoja ilman kautta. Ilmakehästä elohopeaa päätyy vesistöihin, jossa se muuttuu bakteeritoiminnan seurauksena metyylielohopeaksi ja varastoituu ravintoketjuun. Ympäristössä elohopeaa vapautuu kiviaineksen rapautumisen ja tulivuorenpurkausten yhteydessä. Ihmisen toiminnasta

johtuen elohopeaa päätyy luontoon teollisuudesta, kuten kullan ja metallien tuotannosta, kivihiilivoimaloista sekä jätteenpoltosta. (Terveyden ja hyvinvoinninlaitos 2017.)

2.4 Lainsäädäntö

Elohopean vaarallisuuden vuoksi sen vapautumista luontoon ihmisen toiminnan seurauksena valvotaan ja rajoitetaan ympäristölaissa (527/2014), sekä valtioneuvoston asetuksissa (20.2.2013/96) (suuret polttolaitokset) ja (20.2.2013/151) (jätteenpolttolaitos). Molemmissa asetuksissa esitetään vaatimukset päästöjen jatkuville mittauksille sekä niiden laadunvarmistukselle. Mittauksia varten raskasmetallien näytteenotto tulee suorittaa hiukkasmittaus standardin SFS EN 13284-1 mukaisesti.

Elohopean määrittämiseen on käytettävissä oma mittausstandardi SFS-EN 13211. Menetelmällä voidaan määrittää savukaasujen poistokaasun sisältämän elohopean kokonaismäärä. Standardi soveltuu käytettäväksi pitoisuusalueella $0,001 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)} - 0,5 \text{ mg/m}^3 \text{ (n)}$. (SFS-EN 13211 2001, 4.) Päästömittausten aikaväli vaihtelee tarpeiden mukaan, esimerkiksi 1- 6 kuukauteen tai 1-3 vuoteen. Avattaessa uusi jätteenpolttolaitos raskasmetallipäästöt on mitattava ensimmäisen toimintavuoden aikana kolmen kuukauden välein ja tämän jälkeen kaksi kertaa vuodessa. Tietyissä tapauksissa raskasmetallipäästömittauksia voidaan harventaa. (Päästömittausten käsikirja osa 2 2004, 4-5.)

2.5 Näytteenotto savukaasuista

2.5.1 Absorptiomenetelmä

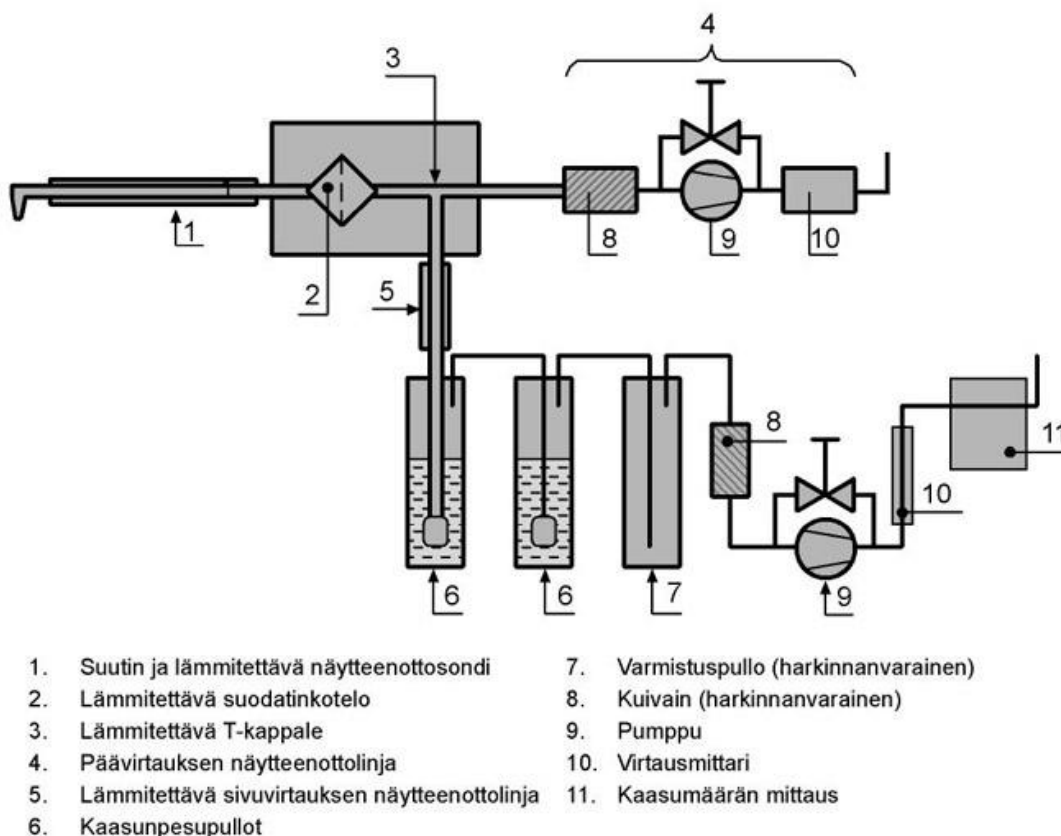
Elohopean näytteenotto savukaasuista voidaan suorittaa absorptiomenetelmällä, missä määritettävä yhdiste liukenee absorptioliuokseen. Absorptioliuoksena käytetään yleensä epäorgaanista tai orgaanista liuosta, jonka valintaan vaikuttavat määritettävän yhdisteen liukoisuusominaisuudet. Tavallisimpia absorptioliuoksia ovat erilaiset hapot, emäkset ja vesi. Elohopean näytteenotossa kuplitusliuoksena eli absorptioliuoksena voidaan käyttää joko kaliumdikromaatti-typpihappoliuosta (4 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /20 % HNO_3) tai kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuosta (2 % KMnO_4 /10 % H_2SO_4).

Sekä SFS-EN 14385 että SFS-EN 13211 mukaisissa menetelmissä savukaasunäyte johdetaan suodattimien läpi absorptioliuosta sisältäviin näytepulloihin. Tämän jälkeen suodattimelle jää raskasmetalleja ja osa menee liuokseen, jonka jälkeen ne analysoidaan joko suodattimelta tai absorptioliuoksesta.

2.5.2 Absorptionäytteenotto

Absorptionäytteenotto voidaan suorittaa isokineettisesti tai ei-isokineettisesti riippuen näytekaasun koostumuksesta. Isokineettisessä näytteenotossa näytekaasuvirta kulkee kokonaan absorptiopullojen läpi, ei-isokineettisessä näytteenotossa vain osa näytekaasuvirrasta kulkee absorptiopullojen läpi. On suositeltavaa, että näytteenotto tehdään isokineettisesti, jotta näytekaasun hiukkas- ja kaasufaasit saadaan mahdollisimman kattavasti talteen (kuva 1). Isokineettisessä näytteenotossa käytetään suurta näytteenottonopeutta, jolloin näytteenottolinja jaetaan suodattimien jälkeen kahdeksi erilliseksi linjaksi kohdan 4 mukaan. Näin näytekaasuvirta saadaan johdettua luotettavammin absorptiopulloihin. (SFS-EN 13211 2001, 5-6; Päästömittausten käsikirja osa1 2007, 41-43.)

Jos elohopean summapitoisuus on alle $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, voidaan kaasumaisen elohopean talteenotto suorittaa ei-isokineettisesti. Tätä tapaa voidaan käyttää myös silloin, jos näytekaasu ei sisällä pisaroita, sekä suurimman että alhaisimman nopeuden suhde on missä tahansa mittaustasossa $< 1,2$. Tässä tapauksessa näytteenottolaitteisto ei sisällä kuvan 1 mukaista päävirtauksen näytteenottolinjaa.



KUVA 1. Isokineettinen näytteenottolaitteisto (Päästömittausten käsikirja osa 1, 2007)

2.6 Kaliumdikromaatin käytön rajoittaminen

Elohopean näytteenotossa absorptioliuoksena käytetty kaliumdikromaattityyppihappoliuos (4 % $K_2Cr_2O_7$ /20 % HNO_3) sisältää terveydelle vaarallista kaliumdikromaattia. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta. (Classification, Labelling and Packaging of Chemicals, CLP) 16.12/2008/1272/EU luokittelee kaliumdikromaatin syöpää aiheuttavaksi, perimää vaurioittavaksi ja lisääntymiselle vaaraa aiheuttavaksi aineeksi. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamettelyistä ja rajoituksista 11.12.2013/348/EU rajoittaa kaliumdikromaatin käyttöä sen vaarallisuuden vuoksi. Kaliumdikromaatti luokitellaan REACH:n mukaan luvanvaraiseksi aineeksi, jolloin käytölle on haettava erityistä lupaa. Käyttö ilman lupaa on lopetettava 21.9.2017 mennessä. Tämän seurauksena elohopean näytteenottotoimintoihin tulee muutos, joka koskee savukaasujen absorptioliuosta, josta elohopea määritetään (REACH 2013).

Mikäli kyse on tieteellisestä tutkimuksesta ja kehittämisestä, lupamenettelyä ei sovelleta. Vapautus koskee liitteen XIV mukaista ainetta, kun sitä tarvitaan osana analyttistä menetelmää tai toisen aineen tai ominaisuuden mittaamiseksi. Käytön täytyy tapahtua kontrolloiduissa olosuhteissa eikä määrä saa ylittää yli 1000 kg vuodessa. Laboratorion täyttäessä edellä mainitut ehdot sillä on oikeus käyttää kaliumdikromaattia elohopean määrittämisessä (REACH 3/23).

Opinnäytetyöprosessin alkuvaiheessa toimeksiantajalta saadun tiedon mukaan vapautus ei kuitenkaan koske näytteenotto toimintoja, jolloin kaliumdikromaatin käyttöä näytteenotossa tullaan rajoittamaan tai mahdollisesti kokonaan kieltämään. Tämän seurauksena elohopea tulisi jatkossa absorboida kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen, jolloin laboratoriolle tulisi olla menetelmä, jolla elohopeapitoisuudet voidaan analysoida kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksesta. (REACH 2013.)

Opinnäytetyötä tehdessä tuli kuitenkin esille tieto, ettei kaliumdikromaatin käyttöä tulla rajoittamaan näytteenoton osalta, jolloin savukaasujen elohopeapitoisuudet on mahdollista absorboida jatkossakin kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen (Tuula Pellikka 2018).

3 ELOHOPEAN MÄÄRITYSMENETELMÄT

3.1 Kylmähöyrytekniikka

Elohopean määrittämiseen on käytössä useita eri menetelmiä. Yleisimpiä analyysimenetelmiä ovat kylmähöyry atomiabsorptiospektrometria (Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrometry, CV-AAS), induktiivisesti kytketty plasma massaspektrometria (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-MS), sekä kylmähöyry atomifluoresenssi spektrometria. Liekittömässä kylmähöyrytekniikassa tutkittava aine muutetaan höyrystyvään muotoon.

CV-AFS-tekniikka sopii hyvin juuri elohopean analysointiin, sillä elohopea höyrystyy jo huoneenlämmössä, jolloin mittalaitetta ei tarvitse lämmittää. CV-AFS- tekniikka on herkempi kuin liekki- tai grafiittiunimenetelmät ja sillä päästään hyvin alhaisiin pitoisuuksiin (Lajunen 1986, 121–122.)

CV-AFS- tekniikassa kaikkien yhdisteisen sisältämä elohopea pelkistetään alkuainemuotoon, jotta sen kokonaispitoisuus voidaan määrittää. Elohopea pelkistetään metalliseksi elohopeaksi tina (II) kloridilla reaktion yksi mukaisesti:



Elohopeahöyryn ominaisuuksista johtuen elohopea voidaan siirtää pelkistyksen jälkeen suoraan nestefaasista kaasufaasiin. Pelkistyksen jälkeen kaasumainen metallinen elohopea kuljetetaan kantajakaasuna toimivan argonin mukana AFS-laitteiston absorptiokyvettiin. Detektori havaitsee fluoresenssisäteilyn, jonka jälkeen elohopeahöyryn absorptio mitataan aallonpituudella 254 nm (Lajunen 1986, 121–122; Lajunen & Perämäki 2004, 63-64; Ślachciński 2014, 271-321).

4 MENETELMÄN KEHITTÄMINEN JA VALIDOINTI

4.1 Menetelmän kehittämisen tavoite

Analyysimenetelmän kehittäminen alkaa yleensä asiakkaan tai laboratorion tarpeesta. Menetelmän kehitystä aloittaessa, sille asetetaan ensin tavoitteet sekä suoritetaan tarvittavat esiselvitykset. Esiselvityksenä voi olla esimerkiksi aihealueeseen tutustuminen kirjallisuuden, standardien ja lainsäädännön avulla, sekä aiheeseen liittyvien tutkimusraporttien hyödyntäminen. Esiselvitysten pohjalta tehdään kehittämissuunnitelma, jonka mukaan voidaan aloittaa käytännön mittaukset. Mittaukset täytyy suunnitella huolella, ja niistä pidetään päiväkirjaa.

Kun menetelmälle on suoritettu testimittauksia, tuloksista selvitetään, saavutetaanko menetelmällä toivottuja tuloksia, ja soveltuuko menetelmä käyttötarkoitukseen. Mittaus tulosten ja esiselvitysten pohjalta voidaan menetelmälle tehdä korjausehdotuksia sekä suunnitella tarvittavia jatkotoimenpiteitä. (Päällysaho 2013, 2-4.)

4.2 Validoinnin tarkoitus

Analyysimenetelmän validoinnilla varmistetaan mittausmenetelmän suoritussyky sekä menetelmän soveltuminen tietyn ominaisuuden mittaamiseen halutusta matriisista. Validointi on tarpeen, kun lähdetään kehittämään uutta menetelmää, tai vanhaan menetelmään tehdään korjauksia tai sitä uudistetaan. Validointi sisältää usein monia eri vaiheita kuten, validointisuunnitelman, mittaukset, tulosten arvioinnin sekä laskut. Validoinnin laajuus ja arvioitavat parametrit riippuvat menetelmän käyttötarkoituksesta ja laajuudesta. Validoinnin tulos osoittaa, millä varmuudella tämä mittaus voidaan suorittaa. Lopuksi validoidulle analyysimenetelmälle voidaan laatia menetelmäohje sekä laadunvalvontaohjeet (Kahelin 2015; Hyötyläinen & Riekkola 2002, 325-327).

4.3 Validoinnin parametrit

4.3.1 Toteamis- ja määrittysraja

Toteamisraja LOD (Limit of Detection) on näytteessä oleva pienin pitoisuus, joka voidaan todeta luotettavasti ja joka eroaa nollanäytteen arvosta merkittävästi. Määritettäessä toteamisrajaa on huomioitava pitoisuuden suuruus, jonka täytyy olla niin suuri, ettei vasteen voida katsoa johtuvan taustan vaihtelusta. Toteamisrajan määrittäminen voi perustua 95 %:n todennäköisyyteen nollanäytteen vasteiden keskiarvosta, johon on lisätty kolme kertaa nollanäytteen keskihajonta. Toteamisraja lasketaan kaavalla 2. (Kahelin 2015; MIKES 2005, 29-30).

$$LOD = x + 3 \cdot s, \quad (2)$$

jossa x on nollanäytteen tulosten keskiarvo ja s on nollanäytteen tulosten keskihajonta.

Määrittysraja LOQ (Limit of Quantitation) on analyytin pienin pitoisuus, joka voidaan määrittää luotettavalla tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Määrittäminen voi perustua 95 %:n todennäköisyyteen nollanäytteen vasteiden keskiarvosta, johon on lisätty kymmenen kertaa nollanäytteen keskihajonta. Määrittysraja lasketaan kaavan 3 avulla. (Kahelin 2015; MIKES 2005, 30).

$$LOQ = x + 10 \cdot s, \quad (3)$$

jossa x on nollanäytteen tulosten keskiarvo ja s on nollanäytteen tulosten keskihajonta.

4.3.2 Toistotarkkuus

Toistotarkkuudella tarkoitetaan toisistaan riippumattomien mittaustulosten keskinäistä paikkansapitävyyttä, kun mittaukset on tehty samoissa olosuhteissa. Toistotarkkuutta voidaan arvioida tarkastelemalla mittausten suhteellista hajontaa RSD:tä. Jos suhteellinen hajonta on alle 5 %:a tulosta voidaan pitää erinomaisena, jos taas tulos on alle 10 %:a tulos on hyvä. Suhteellinen hajonta saadaan laskettua kaavalla 4 (Kahelin 2015; Jaarinen & Niiranen 2008, 12.)

$$RSD = \frac{s}{x} * 100 \% , \quad (4)$$

jossa s on keskihajonta ja x on mittausten keskiarvo.

4.3.3 Toistettavuus

Toistettavuudella tarkoitetaan täsmällisyyttä, joka saavutetaan toistettavissa olosuhteissa lyhyen aikavälin sisällä samoilla tekijöillä, laitteilla, reagensseilla ja lämpötiloilla. Toistuvuus määritetään tekemällä useita rinnakkaismäärittäyksiä eri pitoisuusalueella. Samalla saadaan määritettyä mittaussarjojen sisäinen hajonta sekä mittaussarjojen välinen hajonta. Toistettavuus voidaan laskea kaavan 5 avulla. (Jaarinen & Niiranen 2008; 12; MIKES 2005, 37.)

$$r = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot s, \quad (5)$$

jossa s on keskihajonta.

5 KOKEELLINEN OSA

5.1 Alkuvalmistelut

Labtium Oy: lla on elohopean analysoimiseksi käytössään standardiin SFS-EN ISO 17852 perustuva menetelmä. Tämä soveltuu elohopean määrittämiseen kiinteistä näytteistä, luonnon pinta- ja pohjavesistä, talousvesistä, sekä savukaasujen kuplitusliuoksista, jotka ovat kestäväyty kaliumdikromaatti-typpihappoliuoksella. Laboratoriossa analysoitavissa näytteissä elohopea on pääosin epäorgaanisessa muodossa.

Laboratoriolla ei ollut käytössään analyysimenetelmää, jolla elohopeapitoisuudet voitaisiin analysoida kaliumpermanganaatti-rikkihappo pohjaisesta absorptioliuoksesta. Tarkoituksena oli kehittää menetelmä, joka soveltuisi savukaasujen elohopeapitoisuuksien määrittämiseen kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksesta. Menetelmän kehitys aloitettiin tekemällä suunnitelma, jota päivitettiin prosessin aikana. Menetelmän kehityksessä ohjeistuksena käytettiin standardeja SFS-EN ISO 17852, SFS- EN 13211 ja SFS-EN 1483 (kumottu) sekä laboratorion sisäisiä validointi- ja menetelmäohjeita. Aihealueeseen tutustuttiin lukemalla aihepiiriin tehtyjä tutkimusraportteja, sekä ottamalla yhteyttä valtion teknilliseen tutkimuskeskukseen.

Menetelmän kehityksen yhteydessä menetelmälle validoitiin laboratoriosäisen toimintaohjeen mukaisesti toteamis- ja määrittäysraja sekä toistettavuus. Lineaarisuutta ei määritetty, koska standardimenetelmä on lineaarinen 100 ug/l asti. Lopuksi laboratoriolle laadittiin menetelmästä kirjallinen työohje.

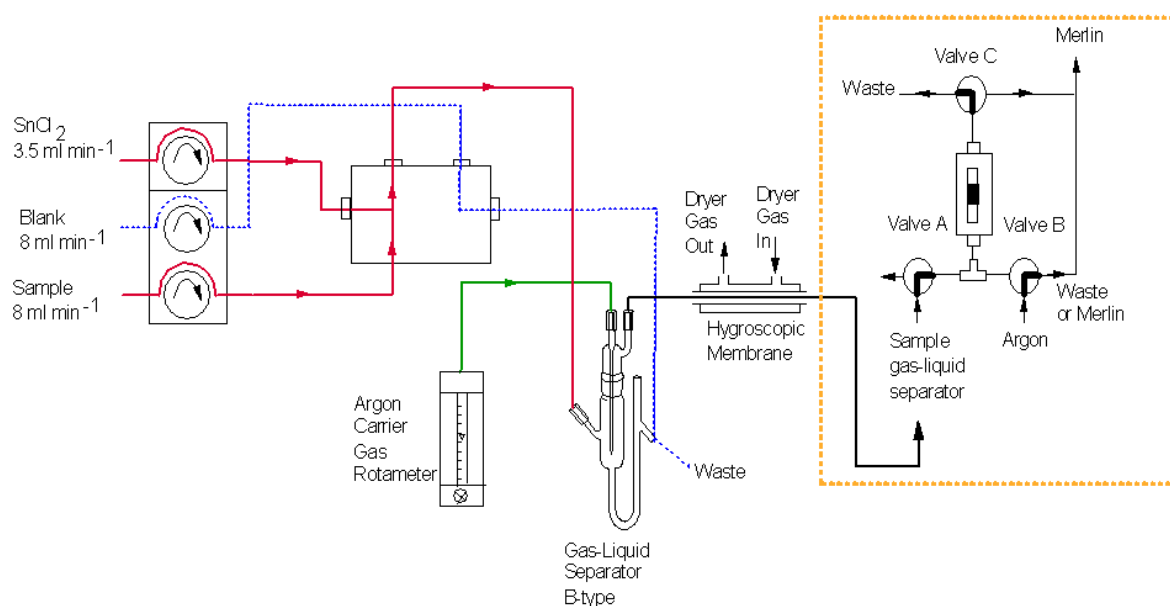
5.2 Työssä käytetty laitteisto ja toimintaperiaate

Elohopean määrittämiseen käytettiin PS Analytical 10.035 Millenium Merlin/ Galahad System-analysaattoria, johon kuuluvat 20.400 automaattinen näytteensyöttäjä sekä tietokone (kuva 2).



KUVA 2. Työssä käytetty AFS-laitteisto

Liuennot elohopea muutetaan alkuainemuotoonsa tina (II) kloridin avulla. Peristalttiset pumput siirtävät näyteliuoksen, pelkistimenä toimivan tina (II) kloridin ja nollaliuoksen kaasusti-neste-erottimeen. Erottimesta pelkistynyt elohopeahöyry johdetaan kuplittamalla argonkaasulla fluoresenssikyvettiin. Elohopean fluoresenssi mitataan aallonpituudella 254 nm, jonka jälkeen näyte johdetaan poistoletkun avulla jäteastiaan (kuva 3). (PS Analytical 1999, 10–11).



KUVA 3. PSA 10.035 Millenium Merlin/ Galahad Systeman-analysaattorin periaate (PS Analytical 1999,10–11.)

5.3 Näytteen esikäsittely

Näyte voi olla joko kiinteässä tai nestemäisessä muodossa. Savukaasujen kuplitusliuokset ovat nestemäisessä muodossa, jolloin näytteelle ei tarvitse tehdä esikäsittelyä, riittää että näyte laimennetaan. Näytteet joilla on suuri elohopeapitoisuus laimennetaan siten, että mitattu elohopeapitoisuus on kalibrointialueella 20–140 ng/l. Kiinteässä muodossa oleva näyte liuotetaan veteen tai vahvoin happoihin, esimerkiksi typpihappoon. Ennen mittausta on huolehdittava, että näytteet ovat huoneenlämpöisiä.

5.4 Reagenssien valmistus

Tässä kappaleessa on kuvattu menetelmässä käytettyjen keskeisempien liuosten valmistus. Menetelmässä käytetyn kaliumdikromaatin ja tina (II) kloridin käsittelyssä oli noudatettava erityistä varovaisuutta. Kaliumdikromaatti on voimakkaasti ihoa syövyttävä, silmiä vaurioittava sekä pitkäaikaisessa ja toistuvassa altistumisessa elimiä vahingoittava aine. Kemikaalin on todettu aiheuttavan syöpää (Merck millipore, 2017). Tina (II) kloridi on voimakkaasti ihoa syövyttävä, silmiä vaurioittava sekä haitallista nieltynä (Merck millipore, 2017). Kaikkien työssä käytettyjen reagenssien käsittely suoritettiin vetokaapissa. Tulosten luotettavuuden ja oikeellisuuden varmistamiseksi menetelmässä

käytettiin standardisuoran perusliuoksina kaupallisesti saatavia liuoksia. Menetelmän kehityksessä käytetyt reagenssit sekä niiden laatuvaatimukset on esitetty taulukossa 1. Muiden menetelmässä käytettyjen liuosten valmistukset on kuvattu liitteessä 1.

TAULUKKO 1. Menetelmässä käytetyt reagenssit ja niiden laatuvaatimukset

Kaupallisesti saatava reagenssi	Laatuvaatimus
Typpihappo (HNO ₃),	tiheys 1.39 g/ml, Merck suprapur tai vastaava.
Suolahappo (HCl)	tiheys 1.15 g/ml, Merck suprapur tai vastaava.
Tina(II)kloridi, (SnCl ₂ × 2H ₂ O)	Merck pa tai vastaava
Kaliumdikromaatti, (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Merck pa tai vastaava
Argon, Ar 99,999 % (4.8)	Ar 99,999 % (4.8)Woikoski tai vastaava
Syntetttinen ilma	min. puhtaus 99.998 % (4.8), Woikoski tai vastaava
Elohopean perusliuos	ICP-MS-2 (Spex) tai vastaava, 10 mg/l Hg (5 % HNO ₃)
Elohopean kalibroinnintarkistusliuos	PHGA26, 1000 ± 5 µg/ml Hg tai vastaava
Elohopean perusliuos	PLHG2-1Y (Spex) tai vastaava 100 mg/ml Hg (5 % HNO ₃)

Kalibroitiliuokset 20 ng/l -140 ng/l valmistettiin pipetoimalla mittapulloihin taulukossa 2 esitetyt määrät elohopean työliuosta II ja täyttämällä mittapullot merkkiin kalibrointinollaliuoksella. Kalibroitiliuokset valmistettiin päivittäin (kuva 4).

TAULUKKO 2. Kalibroitiliuosten valmistus

Kalibroitiliuos Hg 5 µg/l pipetointi ml	Lopputilavuus ml	Hg ng/l	Hg µg/l
0,8	200	20	0,02
0,8	100	40	0,04
0,6	50	60	0,06
1,0	50	100	0,1
1,4	50	140	0,14

Elohopeapitoisuuksia määritettäessä täytyy joka kymmenes näyte olla tunnettu kalibroinninlaadunvalvontanäyte QCPHG50 ng/l (liite1). Laadunvalvontanäyte mitattiin myös kalibroitiliuosten ja nollanäytteen jälkeen.



KUVA 4. Standardisuoran liuokset 20 ng/l- 140 ng/l.

5.5 Esikokeet ja valmistelut

Ensimmäiseksi menetelmän kehityksessä selvitettiin, onko elohopeaa mahdollista analysoida kaliumpermanganaatti-rikkihappo pohjaisista absorptioliuoksista laboratorion jo käytössä olevan menetelmän avulla. Esikokeissa valmistettiin absorptioliuos 1, joka on SFS- EN 13211 mukainen elohopean näytteenotossa käytetty absorptioliuos. Absorptioliuosta valmistettiin litran sijaan 250ml: a. Liuos valmistettiin lisäämällä ultra-puhtaaseen veteen 15 ml:a H_2SO_4 : a (tiheys: 1,84kg/l, 95 % \rightarrow 97 %), tämän jälkeen lisättiin 5,5 g KMnO_4 :a sekä ultrapudasta vettä n. 240 ml:a. Kaliumpermanganaatti lisättiin pienissä määrissä magneettisekoittajalla jatkuvasti sekoittaen. Lopuksi lisättiin 1,0 mol/l suolahappoa 0,5 ml:a ja täytettiin liuos ultrapuhtaalla vedellä merkkiin. Absorptioliuosta säilytettiin foliolla peitetyssä pullossa reagenssikaapissa KMnO_4 -liuoksen valonarkuuden vuoksi.

Valmistettuun absorptioliuokseen 1 lisättiin tunnettu pitoisuus elohopeaa. Näin saatiin valmistettua testinäyte, jonka elohopeapitoisuus tiedettiin. Menetelmän kehityksessä jouduttiin käyttämään itse valmistettuja näytteitä, sillä menetelmälle ei ollut saatavilla varsinaisia näytteitä, jotka olisi absorboitu kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen.

Ensimmäisessä kokeessa pyrittiin myös selvittämään, onko absorptioliuoksen pitoisuudella merkitystä tulokseen. Tätä varten absorptioliuoksesta 1, tehtiin 100 ja 50 kertaiset laimennokset. pipetoimalla absorptioliuosta 1, 5 ml ja 10 ml :a 500 ml:n mittapulloon ja täyttämällä mittapullot ultrapuhtaalla vedellä merkkiin. Kokeellisiksi pitoisuuksiksi valittiin kalibroitisuoran alueelta pitoisuudet 60 ng/l ja 140 ng/l. Nämä pitoisuudet valmistettiin pipetoimalla kalibroitiliuosta (5 ug/ l Hg:ta) 0,6 ml ja 1,4 ml 50 ml:n mittapulloihin ja täyttämällä merkkiin absorptioliuoksella 1, tai sen laimennoksilla (taulukko 4). Esikokeita tehtiin useana eri päivänä. Kalibroitisuora valmistettiin käytössä olevan menetelmäohjeen mukaisesti (taulukko 2). Pitoisuus kalibroitialueella oli 20–140 ng/l.

5.5.1 Vertailu

Esikokeiden sekä menetelmän kehityksen kannalta, menetelmälle suoritettiin vertailua molempien absorptioliuosten välillä. Vertailulla pyrittiin selvittämään antaako menetelmä sekä kaliumdikromaatti-rikkihappoliuoksessa, että kaliumpermanganaattityppihappoliuoksessa olevalle testinäytteelle saman liuospitoisuuden.

Vertailu suoritettiin valmistamalla 100 kertaiseksi laimennettuun absorptioliuokseen, sekä kaliumdikromaatti-rikkihappoliuokseen näytteet joiden elohopeapitoisuudet olivat 20, 40, 60, 100 ja 140 ng/l. Absorptioliuokseen tehdyt testinäytteet valmistettiin pipetoimalla taulukon 2 mukaiset määrät elohopeantyöliuosta, joka oli laimennettu ultrapuhtaaseen veteen. Liuokset täytettiin merkkiin 100 kertaiseksi laimennetulla absorptioliuoksella 1. Kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksessa olevat näytteet tehtiin värittömäksi lisäämällä 1,25 ml hydroksyyliammoniumkloridia näytteen päälle. Kaliumdikromaattiin tehdyt näytteet valmistettiin taulukon 2 mukaisesti.

Kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksessa olevia näytteitä mitattiin kolme kertaa ja kaliumdikromaatti-typihappoliuoksessa olevia näytteitä kerran. Näyte jonka pitoisuus oli 100 ng/l, mittaus epäonnistui laitteen toimintahäiriön vuoksi. Mittauksen jälkeen tarkasteltiin, että antaako näyte saman vasteen sekä kaliumdikromaatissa oleville näytteille, että kaliumpermanganaatissa oleville näytteille.

5.6 Validoinnin parametrit

5.6.1 Toteamis- ja määrittäysraja

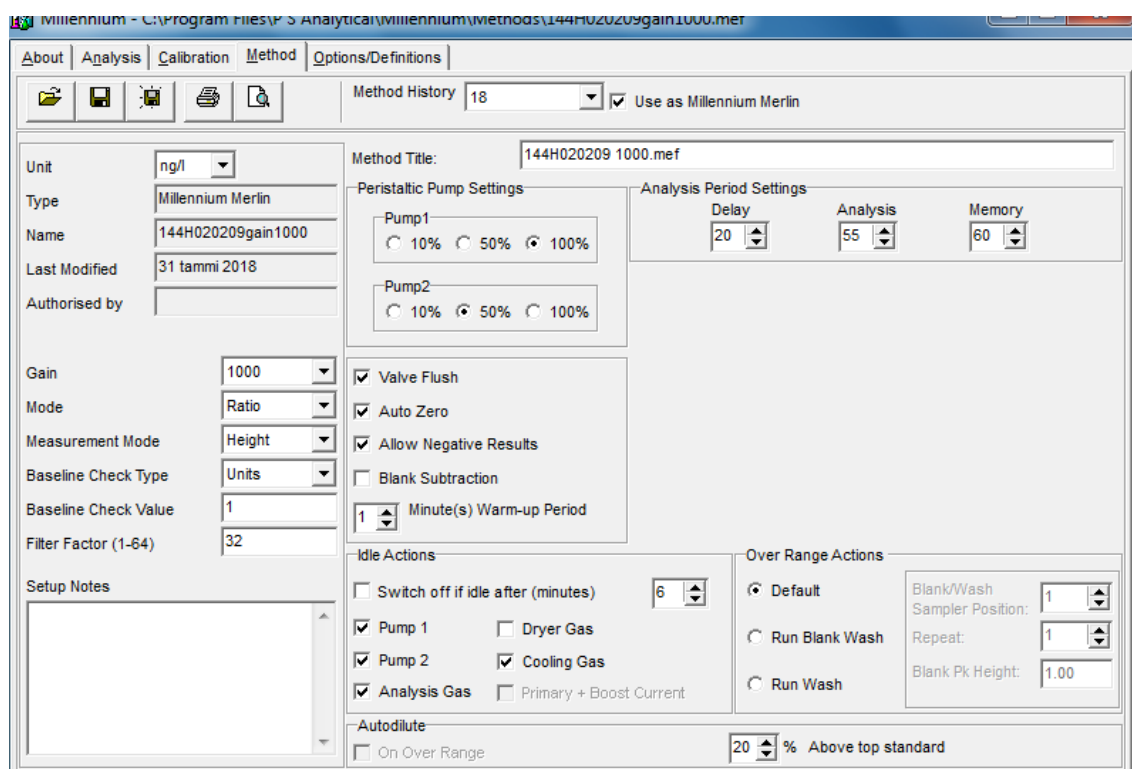
Menetelmän validointi aloitettiin hakemalla menetelmälle toteamis- ja määrittäysrajat. Määrittäys- ja toteamisrajoja varten mitattiin nollanäytettä kahdella eri mittauskerralla yhteensä 30 kappaletta. Ensimmäisellä mittauskerralla mitattiin nollanäytteitä 20 kappaletta ja toisella kerralla 10 kappaletta. Taulukon 7 tuloksista laskettiin menetelmän toteamisraja kaavan 2 avulla ja määrittäysraja kaavan 3 avulla.

5.6.2 Toistettavuus ja toistotarkkuus

Toistettavuus voidaan laskea kun mittaukset on tehty lyhyen aikavälin sisällä samalla laitteella, tekijällä ja samasta näyttemateriaalista. Toistettavuus, r määritettiin mittaamalla 60 ng/l ja 140 ng/l olevia elohopean standardiliuoksia 10 kertaa. Mittaustulokset koottiin taulukoihin 8 ja 9. Tuloksista laskettiin mittausrajan sisäinen toistettavuus kaavan 5 avulla. Toistettavuus kertoo menetelmän hajonnasta. Toistotarkkuus saatiin laskettua 60 ng/l ja 140 ng/l mitattujen standardiliuosten tuloksista kaavalla 4.

5.7 Mittausten suoritus

Ennen mittauksen suoritusta tarkastettiin PSA-analysaattorin mittauseräparametrit (kuva 5). Tämän jälkeen tarkastettiin pumppujen yhdistetty virtausnopeus, jonka tulee olla välillä 15–20 ml/min. Virtausnopeuden tarkistuksen jälkeen kaikki imukapillaarit laitettiin tina (II) kloridiin, nollaliuokseen ja ultrapuhtaaseen veteen, jonka jälkeen analysaattorin annettiin stabiloitua 20 minuuttia. Stabiloitumisen jälkeen tarkastettiin analysaattorin herkkyystaso, jonka tulee olla välillä 900–1100 (taulukko 3).

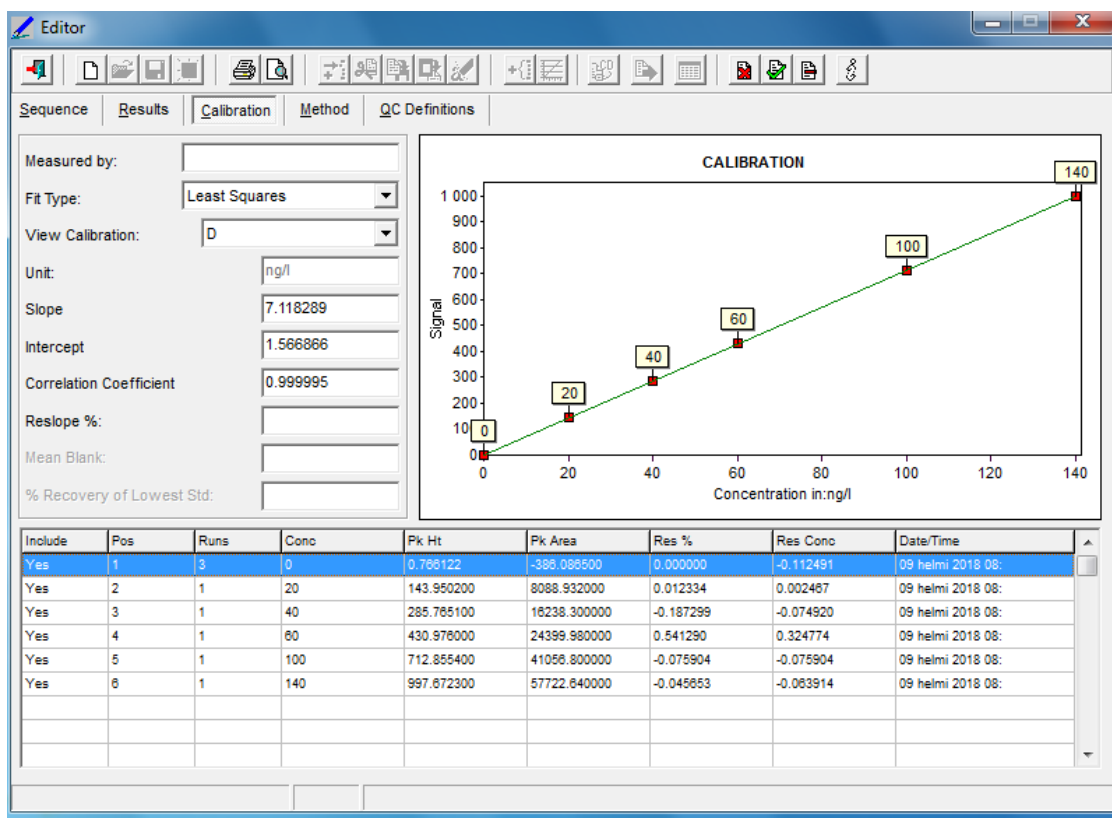


KUVA 5. Parametrien tarkastus.

TAULUKKO 3. PSA-laitteiston mittausparametrit

pumpun 1 virtausnopeus	9 ml/min
pumpun 2 virtausnopeus	4,5 ml/min
pumppujen yhdistetty virtausnopeus	12- 15 ml/ min
herkkyystaso	900–1100

Mittausparametrien hyväksynnän jälkeen suoritettiin laitteen kalibrointi. Kalibrointi voidaan hyväksyä, mikäli korrelaatiokerroin on vähintään 0,999XX (liite 2). Yksittäisten kalibrointinäytteiden tuloksista tarkastetaan, ettei yksikään tulos poikkea kalibrointisuoralta yli ± 5 %: a. Mikäli näyte poikkeaa käyrältä yli ± 5 %: a, se poistetaan (kuva 6). Mittausparametrien tarkistukset sekä kalibrointi suoritettiin joka kerta ennen mittausta (PSA Millennium Merlin Galahad laiteohje, 2016, 2-5).



KUVA 6. Kalibroitaisuora

5.8 Menetelmän kehityksessä ilmenneet ongelmat

Menetelmäkehityksessä tuli ongelmia PSA-analysaattorin toiminnassa, sillä laitteiston toinen peristalttinen pumppu rikkoutui kesken mittausten. Pumpun ollessa rikkoutunut määrittämiä ei ollut mahdollista jatkaa. Tämän seurauksena kaikkia suunniteltuja mittauksia ei ollut mahdollista toteuttaa kokeellisen osan yhteydessä. Pumpun vaihtamisen jälkeen ongelmia ilmeni tina (II) kloridin syötössä. Tällä oli vaikutusta tulosten oikeellisuuteen sekä luotettavuuteen. Lisäksi analysaattorin vakioparametrien saavuttamisessa oli haasteita, jotka havaittiin kalibroinnin ja mittausten yhteydessä.

Lisäksi mittauksia jatkettaessa huomattiin, että laitteiston signaalit nousevat aina kaliumpermanganaattipohjaisia näytteitä analysoidessa. Tasojen nousu oli havaittavissa aina mittausten päätyttyä. Ongelmana oli, että signaali ei laskeudu samalle tasolle kuin ajon alussa. Tätä varten analysaattorille kehitettiin pesuliuos, jota ajettiin aina mittausten päätyttyä noin 10 minuutin ajan, jonka jälkeen ajettiin vielä ultrapuhdasta vettä. Pesuliuksella pyrittiin estämään kaliumpermanganaatin kiinni tarttuminen analysaattorin putkistoon. Pesuliuksena toimi 5 % typpihappoliuos, joka soveltuu myös menetelmäs-

sä käytettyjen astioiden pesuun (pesuliuos SFS-EN 13211) Pesuliuosta ajaessa laitteiston tasoja saatiin laskettua hieman, mutta alkuperäisiä tasoja ei kuitenkaan saavutettu. Jatkossa on kuitenkin syytä ajaa pesuliuosta aina kaliumpermanganaatissa olevien näytteiden analysoinnin päätteeksi.

Lisäksi näytteissä oleva elohopeapitoisuus ei pysynyt stabiilina kaikkien mittausten aikana. Tämän seurauksena elohopealle yritettiin löytää sopiva kestäväintiliuos. Ensin kestäväintiliuoksena kokeiltiin absorptioliuoksessa 1, käytettyä suolahappovahvuutta, joka oli 1,0 mol/l. Tämän jälkeen kestäväintiliuoksena kokeiltiin väkevää suolahappoa. Väkevää suolahappoa lisättiin 1ml, testinäytteisiin joiden pitoisuudet olivat 20 ng/l ja 140 ng/l. Näitä näytteitä oli tarkoitus mitata useampana eri päivänä, aina elohopeamittausten yhteydessä. Näytteiden avulla oli tarkoitus seurata, onko väkevä suolahappo sopiva näytteiden kestäväintiin.

6 TULOKSET

6.1 Tulosten käsittely ja johtopäätökset

Laite laskee elohopeapitoisuudet kalibroitaisuoran yhtälön avulla ja antaa ne yksikössä ng/l. Tulosten editointivaiheessa tulokset muutetaan yksikköön µg/l. Kiinteille näytteille mittauksissa saadut liuospitoisuudet kerrotaan vielä uuttokertoimella (UK), joka saadaan yhtälöstä 6:

$$\frac{V_{\text{tot}}}{m}, \quad (6)$$

jossa V_{tot} on uuton lopputilavuus (ml) ja m on näytemäärä (g).

Suodatinnäytteille tulokset voidaan myös antaa µg:na liuotettua näytettä kohti, jolloin mitatut liuospitoisuudet ainoastaan kerrotaan lopputilavuudella (Menetelmäohje 2016).

6.2 Esikokeiden tulokset

Esikokeiden perusteella tulkittiin, että käytössä oleva menetelmä pystyy havaitsemaan elohopeapitoisuuksia kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksesta. Liuospitoisuudet jäivät kuitenkin alhaisiksi. Mittaustuloksista (taulukko 4) tehtiin havainto, että parhain vaste 60 ng/l olevalle näytteelle saavutetaan 50 kertaiseksi laimennetulla absorptioliuoksella 1, jolloin näytteen pitoisuus jää noin 8 ng/l liian matalaksi.

TAULUKKO 4. Esikokeiden tulokset; näyte 60 ng/l

mittaus pvm.	laimennos	Hg (ng/l)
30.11.2017		190,13
		190,13
8.12.2017		21,02
		21,04
		20,49
9.1.2018		23,61
		22,85
		23,81
8.12.2017	100	48,78
	100	47,09
	100	47,12
15.12.2017	100	85,03
	100	82,96
	100	88,29
9.1.2018	100	53,43
	100	50,16
	100	52,83
9.1.2018	50	56,79
	50	55,18
	50	53,42

Näyte, jonka elohopeapitoisuus oli 140 ng/l parhain vaste saavutettiin puolestaan 100 kertaiseksi laimennetulla absorptioliuoksella (taulukko 5). Pitoisuus oli noin 17 ng/l liian matala.

TAULUKKO 5. Esikokeiden tulokset: näyte 140 ng/l

mittaus pvm.	laimennos	Hg (ng/l)
8.12.2017		111,72
		110,83
		111,24
9.1.2018	100	125,99
	100	121,46
	100	123,83
9.1.2018	50	108,42
	50	109,86
	50	110,41

Alhaisista pitoisuuksista johtuen menetelmän soveltuvuutta päätettiin vertailla kalium-permanganaatti-rikkihappoliuoksessa, että kaliumdikromaatti-typpihappoliuoksessa

olevilla näytteillä. Pitoisuudet kattoivat koko suoran alueen. Näissä mittauksissa hydroksyyliammoniumkloridi lisäystä ei ole huomioitu mittausten laimennoskertoimessa.

TAULUKKO 6. Vertailun mittaustulokset

mittaus pvm.	menetelmä	20 ng/l	40 ng/l	60 ng/l	140 ng/l	100 ng/l
2.2.1018	KMnO ₄	25,28	42,99	58,95	130,73	
		23,81	41,25	57,39	129,55	
		24,12	40,62	56,33	129,55	
	K ₂ Cr ₂ O ₇	25,69	39,51	56,94	133,90	89,06

Taulukon 6 mittaustuloksia tarkasteltaessa havaittiin, että tässä mittauksessa näytteiden liuospitoisuudet ovat hyvin lähelle samoja molemmilla absorptioliuoksilla. Tästä voitiin todeta, että laboratorion jo käytössä oleva menetelmä pystyy mittaamaan ja havaitsemaan kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen absorboidut näytteet. Hieman alhainen liuospitoisuus saattoi johtua siitä, että elohopea on hyvin nopeasti haihtuva, jolloin absorptioliuoksessa olevan suolahapon määrä ei mahdollisesti kestäväi näytettä riittävästi. Tämän vuoksi elohopealle pyrittiin löytämään kestäväintiliuos, jolla näytteet saataisiin pysymään stabiilina.

6.3 Toteamis -ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajoja varten mitattiin nollanäytettä kahdella eri mittauskerralla yhteensä 30 kappaletta. Taulukon 7 tuloksista laskettiin kaavan 2 avulla toteamisraja ja kaavan 3 avulla määrittäysraja. Menetelmän toteamisrajaksi saatiin 5 ng/l ja määrittäysrajaksi 10 ng/l.

TAULUKKO 7. Nollanäytteiden mittaustulokset

mittaus pvm.	9.2.2018	9.2.2018	12.2.2018
pitoisuus	Hg (µg/l)	Hg (µg/l)	Hg (µg/l)
KMnO ₄ - menetelmä	0,00294	0,00313	0,00213
	0,00249	0,00303	0,00207
	0,00246	0,00327	0,00209
	0,00263	0,00329	0,00195
	0,0026	0,00357	0,00162
	0,00263	0,00371	0,00194
	0,00301	0,00315	0,00235
	0,00303	0,00316	0,00227
	0,00275	0,00326	0,00208
	0,00276	0,0034	0,00241

6.4 Toistettavuus ja toistotarkkuus

Toistettavuus saatiin mittaamalla 60 ng/l ja 140 ng/l olevia elohopean standardiliuoksia 10 kertaa. Taulukoiden 8 ja 9 mittaustuloksista laskettiin kaavan 4 mukaisesti mittaus-sarjojen suhteellinen hajonta sekä mittaussarjojen sisäinen toistettavuus r. Suhteelliseksi hajonnaksi 60 ng/l saatiin 5,45 %, kun taas 40 ng/l suhteelliseksi hajonnaksi saatiin 5,01 %. Molempien pitoisuuksien suhteellista hajontaa voidaan pitää hyvänä. Toistettavuus saatiin laskemalla kaavan 5 avulla. Toistettavuudeksi 60 ng/l saatiin 7,6 ja 40 ng/l 4,1.

TAULUKKO 8. Toistettavuusmittaukset 60 ng/l KMnO₄- menetelmällä

mittaus pvm.	Hg (ng/l)
12.2.2018	46,81
	45,94
	52,75
	51,75
	52,6
	50,88
	47,12
	45,92
	49,28
	49,8
keskiarvo	49,28
keskihajonta	2,68
RSD %	5,45
toistettavuus	7,6

TAULUKKO 9. Toistettavuusmittaukset 40 ng/l KMnO₄- menetelmällä

mittaus pvm.	Hg (ng/l)
14.2.2018	30,01
	29,81
	30,52
	30,13
	28,88
	29,6
	27,48
	27,36
	26,41
	27,65
keskiarvo	28,78
keskihajonta	1,44
RSD %	5,01
toistettavuus	4,08

Menetelmälle ei laskettu mittaussarjojen välistä toistettavuutta, sillä se olisi hyvä tehdä varsinaisista näytteistä, mahdollisimman laajalla pitoisuusalueella. Joten menetelmän toistettavuutena käytetään taulukon 8 tuloksista laskettua toistettavuutta, joka on 7,6, koska tämä on suurempi. On myös huomioitavaa, että toistettavuusmittaukset on tehty hyvin pienillä pitoisuuksilla. Saatua toistettavuutta verratessa standardin SFS-EN 1483 mukaisilla vertailukokeilla saavutettuihin toistettavuusarvoihin, sekä tekniikan herkkyys huomioiden menetelmän toistettavuutta voidaan pitää hyvänä.

Taulukoiden 8 ja 9 tuloksista nähdään, että liuospitoisuudet jäivät n. 12 ng/l matalaksi. Syitä alhaisille pitoisuuksille ovat mahdollisesti se, että absorptioluoksessa 1, käytetty suohappovahvuus ei riitä kestäväimään näytettä tarpeeksi, jolloin elohopea haihtuu näytteistä. Myös laitteen toiminnasta johtuvat epävakaa olosuhteet sekä herkkyystasojen vaihtelut ovat voineet vaikuttaa mitattuihin pitoisuuksiin alentavasti.

Lisäksi mittauksia jatkettaessa tehtiin havainto, että analysaattorin pumpun vaihtamisen jälkeen laite ei ole saanut joissain mittauksissa tina (II) kloridia tarpeeksi tai mahdollisesti ollenkaan, jolloin elohopean pelkistymistä ei ole välttämättä päässyt tapahtumaan täydellisesti. Jälkeenpäin ei ollut mahdollista saada selville, että onko juuri toistettavuusmittauksissa jäänyt pelkistyminen vajaaksi. Tämä selittäisi myös osittain liuospitoisuuksien

sien toistettavuusmittauksissa esiintyvät alhaiset tulokset, jonka vuoksi lisämittauksia olisi hyvä tehdä jatkossa lisää.

Kestävöintiliuoksena kokeiltiin ensin aboptioliuoksessa1 käytettyä suolahappovahvuutta, joka oli 1,0 mol/l. Täällä vahvuudella ei ollut vaikutusta, sillä tulokset laskivat koko ajan, eikä näyte pysynyt tarpeeksi stabiilina. Seuraavaksi kokeiltiin väkevää suolahappoa, joka on suositeltu vesinäytteiden kestävöintiin elohopeaa määritettäessä (SFS 12846) Väkevä suolahappo aiheutti saostuman näytepulloon. Kestävöintiä seurattiin mittaamalla samat näytteet kahtena eri päivänä (taulukko 10).

TAULUKKO 10. Kestävöinnin seuranta

pvm.	20 ng /l	140 ng/l
22.2.2018	18,81	1,11
	17,47	0,86
	0,035	-
	-0,12	-
26.2.2018	0	298,48
	0	327,96
	907,46	263,65
	864,77	267,544

Taulukon 10 tuloksista nähdään, että väkevä suolahappo ei toimi kestävöintikemikaalina toivotulla tavalla. Tulokset ovat epästabiileja sekä niissä on huomattavaa vaihtelua.

7 POHDINTA

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää savukaasujen elohopeapitoisuuksien määrittämiseen käytettävä menetelmä PSA-analysaattorille. Tarkoituksena oli ottaa käyttöön menetelmä, jolla elohopeapitoisuudet voidaan määrittää kaliumpermanganaattirikkihappoliuoksesta.

Menetelmän kehityksessä tuli haasteita PSA-analysaattorin toimintakunnon kanssa. Analysaattorin toisen pumpun rikkoutuessa mittausten suorituksessa, sekä aikataulussa tuli viiveitä. Tämän vuoksi kaikkia haluttuja mittauksia, sekä kehitystä vaativia kohteita ei ollut mahdollista toteuttaa opinnäytetyöprosessin aikana. Tämän seurauksena menetelmän lopullinen toimintavarmuus sekä soveltuvuus varmistetaan jatkossa varsinaisilla näytteillä, sekä osallistumalla raskasmetallien vertailukokeisiin.

Menetelmän kehityksen yhteydessä menetelmälle validoitiin toteamis- ja määritysrajat, sekä toistettavuus. Validoinnilla pyrittiin osoittamaan, että menetelmä tuottaa riittävän tarkkoja tuloksia sekä soveltuu käyttötarkoitukseen. Menetelmän toteamis- ja määritysrajat laskettiin nollanäytteiden hajonnasta. Toteamisrajaksi saatiin 5 ng/l ja määritysrajaksi 10 ng/l. Menetelmän toistettavuudeksi saatiin 7,6. Toistettavuutta määritettäessä ongelmaksi nousi elohopean haihtuminen liuoksista. Todennäköisesti syynä oli se, että absorptioliuoksessa 1 käytetty 1,0 mol/l oleva suolahappo oli liian alhainen kestäväintiin. Tämä huomioitaessa menetelmän toistettavuutta voidaan pitää hyvänä.

Jatkossa menetelmän mittausepävarmuutta voidaan arvioida satunnaisen ja systemaattisen virheen avulla. Systemaattisen virheen määrittämisessä voidaan käyttää QCPHG50 ng/l laadunvalvonta näytettä, joka on kaliumpermanganaattipohjainen.

Menetelmän mittaussarjojenvälistä uusittavuutta voidaan tutkia jatkossa todellisten näyteparien suhteellisen keskihajonnan avulla. Kun näyteparien analyysitulosten keskiarvo esitetään niiden suhteellisen keskihajonnan funktiona, voidaan kuvaajasta erottaa, onko suhteellinen keskihajonta riippuvainen pitoisuudesta. Tarvittaessa uusittavuus voidaan laskea eri pitoisuudesta. Jatkossa toistettavuus mittauksia olisi syytä tehdä myös laajemmalla pitoisuusalueella, etenkin suuremmilla pitoisuuksilla. Lisäksi elohopealle olisi tarve löytää sopiva kestäväintiliuos.

Mittaustulosten perusteella käyttöönotettava menetelmä pystyy havaitsemaan ja mittaamaan elohopeapitoisuuksia kaliumpermanganaattirikkihappoliuoksesta. Nyt Labtium Oy:n laboratoriolla on valmius ottaa vastaan näytteitä, jotka on absorboitu kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuokseen. Tämän tuloksena laboratoriolla on mahdollisuus tarjota savukaasunäytteiden elohopeapitoisuuksien määrittäminen kaliumdikromaattityppihappoliuoksesta, että kaliumpermanganaatti-rikkihappoliuoksesta.

LÄHTEET

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus aineiden ja seosten luokituksesta, merkinnöistä ja pakkaamisesta. 2008/1272/ EU. Euroopan unionin virallinen lehti 31.12.2008.
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32008R1272>

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien rekisteröinnistä, arvioinnista, lupamenettelyistä ja rajoituksista. 2013/348/ EU. Euroopan unionin virallinenlehti. 17.4.2013.
<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:108:0001:0005:FI:P DF>

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. 5.-6.painos. Edita Prima Oy.

Kahelin, H. 2015. Labtium Oy. Analyysimenetelmien validointi. Tulostettu 8.2.2018

Kalansyöntisuositukset. 2017. Evira. Luettu 3.1.2018.
<https://www.evira.fi/elintarvikkeet/tietoa-elintarvikkeista/elintarvikevaarat/elintarvikkeiden-kayton-rajoitukset/kalansyontisuositukset/>

Kaliumdikromaatti. 2017. Merck Millipore. Käyttöturvallisuustiedote. Luettu 7.11.2017
http://www.google.fi/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0ahUKEw iwhq_wmvYAhXJBSwKHRB6CfQQFgglMAA&url=http%3A%2F%2Fwww.merckmillipore.com%2FINTERSHOP%2Fweb%2FWFS%2FMerck-INTL-Site%2Fen_US%2F%2FUSD%2FShowDocument-File%3FProductSKU%3DMDA_CHEM-104476%26DocumentType%3DMSD%26Language%3DFI%26Country%3DFI&usg=AOvVaw2loGH-eBvC29o3fs8XpUa-

SFS-EN 13284-1. 2002. Kiinteät päästölähteet. Pieten hiukkaspitoisuuksien määrittämiseen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 4.12.2017. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/in-dex.html.stx>

Korteniemi, S. 2016. Labtium Oy. Menetelmäohje. Elohopean määrittäminen dikromaatti-typpihappoliuoksella kestäväidystä vesinäytteistä CV-AFS-menetelmällä. Päivitetty 12.9.2016. Luettu 25.10.2017

Labtium Oy. Yhtiö. Luettu 1.12.2017.
<http://www.labtium.fi/labtium-oy/>

Lajunen, L. 1986. Atomispektrometria. Kylmähöyrymenetelmä. Juva: WSOY.

Lajunen, L.H.J. & Perämäki, P 2004. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Cold Vapour Technique. Gateshead UK

SFS-EN 13211. 2001. Manual method of determination of the concentration of total mercury. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 4.12.2017. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/in-dex.html.stx>

Metyylielohopea. 2017. Terveiden ja hyvinvoinninlaitos. Ympäristöterveys. Luettu 3.1.2018.

<https://www.thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ymparistomyrkyt/tarkempaa-tietoa-ymparistomyrkyista/metyylielohopea>

MIKES. 2005. Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja mikrobiologian jaosto. Kemian metrologian opas. Luettu 3.12.2018.

Pellikka, T. Kemisti. 2018. Haastattelu 27.2.2018. Haastattelija Viljamaa, S. Espoo.

PS Analytical. 1999. Laitemanuaali. Yleinen toiminta. Millenium Merlin Galahad. Luettu 5.11.17.

Päällysaho, T. 2013. Analyysimenetelmän kehittämisen toimintamalli. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Centria ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö.

Päästömittausten käsikirja osa 2. 2004. Jaksottaiset vai määräaikaist mittaukset. Luettu 3.1.2018

<http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B83424853-AC16-4088-AEB8-408416667EA3%7D/74202>

Päästömittausten käsikirja osa 1. 2007. Kaasumittaukset- kertaluonteiset menetelmät. Luettu 3.1.2018

<http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BE9352E61-7ACA-472E-B1BA-4F4983CD9299%7D/74201>

REACH 2013. Kahdeksan ainetta lisätty lupamenettelyyn. Tiedotteet. Luettu 10.12.17.

<http://www.kemikaalineuvonta.fi/fi/Ajankohtaista/Tiedotteet/REACH/Kahdeksan-ainetta-lisatty-lupamenettelyyn/>

Riekkola, M-L. & Hyötyläinen, T. 2000. Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat. Analyysimenetelmän validointi ja laadunvarmistus. Helsinki: Yliopistopaino.

Slachciński, M. 2014. Recent Achievements in Sample Introduction Systems for Use in Chemical Vapor Generation Plasma Optical Emission and Mass Spectrometry. From Macro- to Microanalytics, Appl. Spectrosc.

SFS- EN 14385.2004. Stationary source emissions. Determination of the total. emission of As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, TI and V. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 4.12.2017. Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/in-dex.html.stx>

Terveiden ja hyvinvoinninlaitos. 2017. Ympäristöterveys. Luettu 3.1.2018.

<https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/131976/kemikaalit-ja-tyo.pdf?sequence=1>

Tinakloridi. 2017. Merck Millipore. Käyttöturvallisuustiedote. Luettu 3.11.2017

<https://fi.vwr.com/store/search/searchMSDSResults.jsp? requestid=130852>

Työterveyslaitos.2015. Kemikaalit ja työ. Elohopea. Työperäinen altistuminen. Luettu 4.1.2018 <https://www.julkari.fi/bitstream/handle/10024/131976/kemikaalit-ja-tyo.pdf?sequence=1>

Valtioneuvoston asetus jätteenpolttamisesta 20.2.2013/96. Luettu 4.12.2017

Valtioneuvoston asetus jätteenpolttamisesta 20.2.2013/151. Luettu 4.12.2017
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:32008R1272>

SFS-EN 1483. 1997. Veden laatu. Elohopean määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 4.12.2017 (kumottu)

SFS-EN ISO 17852. 2008. Water quality. Determination of mercury. Method using atomic fluorescence spectrometry Helsinki. Suomen Standardisoimisliitto SFS. Luettu 4.12.2017 Vaatii käyttöoikeuden. <https://online.sfs.fi/fi/in-dex.html.stx>

Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527

LIITTEET

Liite 1. Liuosten valmistus

Pelkistinliuos, tina(II)kloridi ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 g/l: punnittiin 20,0 g tina (II) klooridihydraattia 110 ml:aan suolahappoliuosta ja laimennettiin litraksi mittapulloon. Tämän jälkeen liuosta kuplitettiin argonilla n. 20 minuuttia.

Kaliumdikromaatti-typpihappoliuos, ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (0,2 %): punnittiin 1,0 g kaliumdikromaattia, liuotettiin väkevällä typpihapolla 500 ml:ksi.

Kalibrointinollaliuos (Blank-liuos), (HNO_3) n. 0.7 mol/l: mittalasilla mitattiin 50 ml kaliumdikromaatti-typpihappoliuosta, laimennettiin vedellä 1000 ml:ksi.

Elohopean työliuos I, 1000 $\mu\text{g/l}$ Hg, Pipetoitiin 5 ml perusliuosta 50 ml:n mittapulloon, kestävästi lisäämällä 10 ml HNO_3 :a, täytettiin vedellä merkkiin.

Elohopean työliuos II, 5 $\mu\text{g/l}$ Hg, Pipetoitiin 500 μl työliuosta 100 ml:n mittapulloon, täytettiin merkkiin kalibrointinollaliuoksella.

Kalibroinnin tarkistustyöliuos I, 10 ppm: Pipetoitiin 2 ml elohopean kalibroinnintarkistusliuosta 200 ml:n mittapulloon, täytettiin merkkiin 2.8 M HNO_3 -liuoksella

Kalibroinnin tarkistustyöliuos II, 1000 $\mu\text{g/l}$: Pipetoitiin 5 ml kalibroinnin tarkistustyöliuosta I (6.4.2) 50 ml:n mittapulloon, täytettiin merkkiin 2.8 M HNO_3 -liuoksella.

Kalibroinnin tarkistustyöliuos III, 5 $\mu\text{g/l}$: Valmistettiin kalibroinnin tarkistusliuos I liuoksesta II laimentamalla 0.5 ml \rightarrow 100 ml:aan ja täyttämällä mittapullo kalibrointinollaliuoksella merkkiin. Liuos säilyy 1 viikon.

Kalibroinnin tarkistusliuos I, QCPHG50 ng/l: Valmistettiin kalibroinnin tarkistustyöliuos I laimentamalla liuosta III 1 ml \rightarrow 100 ml:aan ja täyttämällä mittapullo kalibrointinollaliuoksella. Liuos valmistettiin päivittäin.

Hydroksyyliammoniumkloridi ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, Merck) : Valmistettiin liuottamalla 10 g hydroksyyliammoniumkloridia 100 ml:aan milli-Q-vettä.

Analysaattorinpesuliuos, 5 % typpihappoliuos: Liuotettiin 75 ml HNO_3 :a (65 % m/m tiheys=1,40 kg/l) 500 ml:n milli-Q-vettä ja laimennettiin 1000 ml:ksi.

Liite 2. Kalibroitaisuora

Calibration Report - C:\Program Files\P S Analytical\Millennium\Results\090118KMnO4-metelmä.rsf**General Details**

Measured By :
 Calibration #: D
 Fit Type : Least Squares
 Unit : ng/l
 Slope : 5.926235
 Y Intercept : -1.005563
 Correlation Coefficient : 0.999931
 Reslope %:
 Method Name: 144H020209gain1000

Definition of Standards

Include	Pos	Runs	Conc	Pk Ht	Pk Area	Res %	Res Conc	Date/Time
Yes	1	3	0	1.495108	-409.218100	0.000000	0.421966	09 tammi 2018 08:
Yes	2	1	20	116.962800	6549.121000	-0.469381	-0.093876	09 tammi 2018 08:
Yes	3	1	40	231.339000	12896.210000	-1.984743	-0.793897	09 tammi 2018 08:
Yes	4	1	60	354.098100	19695.920000	-0.132295	-0.079377	09 tammi 2018 08:
Yes	5	1	100	597.238100	33946.810000	0.948357	0.948357	09 tammi 2018 08:
Yes	6	1	140	826.278200	47376.700000	-0.287957	-0.403140	09 tammi 2018 08:

